(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平11－152236

(43)公開日　平成11年(1999)６月８日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	FI	
C07C 19/08		C07C 19/08	
B23K 1/00		B23K 1/00	Y
C07C 19/01		C07C 19/01	
31/04		31/04	
C11D 7/50		C11D 7/50	

審査請求 未請求　請求項の数6　OL　外国語出願　（全９頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10－215354

(22)出願日　平成10年(1998)７月30日

(31)優先権主張番号　９７　０９７７５

(32)優先日　1997年７月31日

(33)優先権主張国　フランス（ＦＲ）

(71)出願人　590005494
エルフ・アトケム・エス・アー
ELF ATOCHEM SOCIETE ANONYME
フランス国、92800・ピュトー、クール・ミシュレー、４・エ・８、ラ・デファンス・10

(72)発明者　パスカル・ミショー
フランス国、95210・サンーグラシヤン、ブルバール・パステール・35

(74)代理人　弁理士　川口　義雄　（外２名）

(54)【発明の名称】　固体表面を処理するための１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン、塩化メチレンおよびメタノールをベースとする擬似共沸混合物

(57)【要約】
【課題】　プラスチック等の固体表面に使用できる固体表面処理用混合物の提供。
【解決手段】　固体表面を処理（特に脱フラックス）するための組成物において１，１，２－トリクロロ－１，２，２－トリフルオロエタンおよび１，１－ジクロロ－１－フルオロエタンを置き換えるために、本発明は、７５～９５重量％の１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン、１～１５重量％の塩化メチレンおよび１～１０重量％のメタノールを含む擬似共沸混合物の使用を提案する。

1

【特許請求の範囲】
【請求項１】　７５～９５重量％の１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン、１～１５重量％の塩化メチレンおよび１～１０重量％のメタノールから成る擬似共沸混合物。
【請求項２】　８５～９０重量％の１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン、５～１０重量％の塩化メチレンおよび２～５重量％のメタノール含む、請求項１に記載の混合物。
【請求項３】　さらに少なくとも１種の安定剤を含む、請求項１または２に記載の混合物。
【請求項４】　安定剤の割合が混合物の総重量に対して０．０１～５％である、請求項３に記載の混合物。
【請求項５】　請求項１～４のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の処理、特に印刷回路の脱フラックスおよび機械部品の脱脂への適用。
【請求項６】　請求項１～４のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素化炭化水素の分野に関し、とりわけ、固体表面の処理、特に固体表面の乾燥、洗浄、脱脂またはドライクリーニングに対する種々の操作で使用できる新規擬似共沸混合物に関する。
【０００２】
【従来の技術および発明が解決しようとする課題】１，１，２－トリクロロ－１，２，２－トリフルオロエタン（Ｆ１１３の商品名で知られる）は、工業において、各種固体表面（金属、ガラス、プラスチックおよび複合材料）を洗浄し、脱脂するために広く使用されている。電子工業において、印刷回路に付着するフラックスを除去するために、はんだフラックスを洗浄するための適用の他に、その用途としては、大きい金属部品の脱脂および高品質で高精度の機械部品（例えば、ジャイロスコープおよび軍事、航空宇宙または医療用機器など）の洗浄が挙げられる。その各種用途において、Ｆ１１３は、他の有機溶媒（例えば、メタノール）としばしば組合わされ、好ましくは、分離しないし、脱フラックスにおいて使用する場合は、気相での組成物が液相での組成物と実質的に同じである、共沸または擬似共沸混合物の形態で組合わされる。
【０００３】Ｆ１１３は、工業において、各種固体基板の水性媒体で洗浄した後の乾燥または脱水に対しても使用されている。この用途では、洗浄した基板の表面に残っている水を除去する目的で、Ｆ１１３に１つ以上の界面活性剤を補充することが多い（例えば、ＦＲ２３５３６２５、ＦＲ２５２７６２５、ＥＰ９０６７７およびＥＰ１８９４３６の特許ならびにこれらの特許で引用されている文献を参照）。

2

【０００４】Ｆ１１３は、成層圏のオゾンを攻撃し、または分解する疑いがあるクロロフルオロ炭素（ＣＦＣ）に属するので、これらの各種用途では、それを１，１－ジクロロ－１－フルオロエタン（Ｆ１４１ｂの商品名で知られている）で置き換えることが提案されている。
【０００５】Ｆ１４１ｂのオゾン破壊能（ＯＤＰ）はＦ１１３よりもかなり小さいが、それでもゼロではなく、この物質の使用はすでに規制されている。
【０００６】この問題を解決するために、米国特許第５３６０５３４号では、Ｆ１１３またはＦ１４１ｂを、３０～６９重量％の１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン（Ｆ３６５ｍｆｃ）、３０～６０重量％の塩化メチレンおよび１～１０重量％のメタノールから成る共沸混合物で置き換えることが提案されている。しかし、この混合物の高い塩化メチレン含量（最少３０％）は、全体または部分的に硬いプラスチックから成る固体表面の処理の場合、これらの材料にひび割れまたは亀裂を引き起し、および／またはそれらを粘着性にするので、その混合物は使用できない。
【０００７】
【課題を解決するための手段】そこで、１５重量％以下の塩化メチレンを含み、残りは７５～９５重量％の純粋なＦ３６５ｍｆｃおよび１～１０重量％のメタノールから成り、塩化メチレンの最少含量が１重量％である混合物を使用することにより、この欠点が克服でき、上記の共沸混合物の利点が本質的に全て保持できることが見いだされた。
【０００８】
【発明の実施の形態】この混合物により、アクリロニトリルーブタジエンースチレンコポリマー（ＡＢＳ）、ポリカーボネート（ＰＣ）およびポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）などの感受性材料の問題のない洗浄が可能である。さらに、この混合物は、標準的測定条件（ＡＳＴＭ規格Ｄ３８２８）下では引火点を示さず、従って、全く安全に作用させることができる。
【０００９】本発明に係る特に好ましい混合物は、８６～９０重量％のＦ３６５ｍｆｃ、５～１０重量％の塩化メチレンおよび２～５重量％のメタノールを含む。
【００１０】Ｆ１１３またはＦ１４１ｂをベースとする公知組成物と同様に、本発明に係る混合物は、所望ならば、洗浄工程中に起こる可能性がある加水分解および／またはラジカル攻撃に対して安定化させることができる。この目的のためには、例えばニトロアルカン、アセタールまたはエポキシドなどの通常の安定剤を補充する。安定剤の割合は、混合物の総重量に対して０．０１～５％の範囲である。
【００１１】本発明に係る混合物は、Ｆ１１３またはＦ１４１ｂをベースとする公知組成物と同じ条件下、同じ方法に従って使用することができる。
【００１２】本発明に係る混合物は、シリコーン製品、

特にシリコーングリースを溶解する。従って、表面上にシリコーン誘導体のある部品の洗浄またはこの種の誘導体のこれらの部品への付着に使用でき、例えば、本発明に係る混合物におけるシリコーンの溶液にこれらの部品を浸漬することにより使用する。

【0013】本発明に係る混合物は難燃性であり、素早く蒸発する。従って、高速レーザープリンターにおいて、全く安全に使用することができる。

【0014】

【実施例】下記実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0015】実施例1

	組成物（重量%）			
	F365 mfc	CH_2Cl_2	メタノール	CH_3NO_2
初期混合物	89	7	3.5	0.5
サンプリング画分	88.8	6.9	4	0.3

【0018】実施例2

5個の試験回路（IPC－B－25標準モデル）にcolophaneをベースとするフラックス（ALPHAMETAL社製のフラックスR8F）を塗布し、220℃で30秒間焼き付けた。

【0019】これらの回路は、実施例1の擬似共沸混合物を使用して、小さい超音波機器中で3分間浸漬することにより洗浄し、3分間気相においた。

【0020】洗浄を、精密な電導度分析計により、IPC2.3.26標準手法に従って評価した。得られた値（2.2μg／cm²eq.NaCl）は、専門的に許容されるイオン不純物閾値（2.5μg／cm²eq.NaCl）より小さい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶	識別記号	FI	
C11D 7/60		C11D 7/60	
C23G 5/02		C23G 5/02	
F26B 21/00		F26B 21/00	G
G02C 13/00		G02C 13/00	
H05K 3/26		H05K 3/26	E
//(C11D 7/60 7:26 7:30)			

[外国語明細書]

1. Title of Invention

QUASI-AZEOTROPIC MIXTURE BASED ON 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROBUTANE, METHYLENE CHLORIDE AND METHANOL FOR THE TREATMENT OF SOLID SURFACES

2. Claims

1. Quasi-azeotropic mixture consisting of, by weight, from 75 to 95% of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, from 1 to 15% of methylene chloride, and from 1 to 10% of methanol.

2. Mixture according to Claim 1, containing from 85 to 90% of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, from 5 to 10% of methylene chloride and from 2 to 5% of methanol.

3. Mixture according to Claim 1 or 2, furthermore comprising at least one stabilizer.

4. Mixture according to Claim 3, in which the proportion of stabilizer is from 0.01 to 5% relative to the total weight of the mixture.

5. Application of a mixture according to one of Claims 1 to 4 to the treatment of solid surfaces, in particular to the defluxing of printed circuits and to the degreasing of mechanical parts.

6. Application of a mixture according to one of Claims 1 to 4 to the drying or dewetting of solid surfaces.

3. Detailed Description of Invention

The present invention concerns the field of fluorinated hydrocarbons, and relates more particularly to a novel quasi-azeotropic mixture which can be used in various operations for treating solid surfaces, in particular for drying, cleaning, degreasing or dry-cleaning solid surfaces.

1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane (known in the trade by the name F113) has been used widely in industry for cleaning and degreasing a variety of solid surfaces (metal, glass, plastic and composite parts). Further to its application in electronics for cleaning soldering fluxes in order to remove the flux sticking to printed circuits, mention may be made of its applications for degreasing large metal parts and cleaning high-quality, high-precision mechanical parts such as, for example, gyroscopes and military, aerospace or medical equipment. In its various applications, F113 has most often been combined with other organic solvents (for example methanol), preferably in the form of azeotropic or quasi-azeotropic mixtures which do not demix and which, when used in reflux, have substantially the same composition in the vapour phase as in the liquid phase.

F113 has also been used in industry for drying or dewetting various solid substrates after they have been cleaned in an aqueous medium. In this application, intended to remove the water remaining on the surface of the substrates which have been cleaned, F113 was

often supplemented by one or more surfactants (see for example Patents FR 2 353 625, FR 2 527 625, EP 90677 and 189 436, as well as the references cited in these patents).

Since F113 belongs to the chlorofluorocarbons (CFCs) suspected of attacking or degrading stratospheric ozone, it has been proposed to replace it in these various applications by 1,1-dichloro-1-fluoroethane (known under the name F141b).

Although the ozone depletion potential (ODP) of F141b is much less than that of F113, it is nevertheless not zero, and the use of this substance has already been regulated.

In order to solve this problem, it has been proposed in US Patent 5 350 534 to replace F113 or F141b by an azeotropic mixture consisting, by weight, of from 30 to 69% of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (F365 mfc), from 30 to 60% of methylene chloride and from 1 to 10% of methanol. However, the high methylene chloride content of this mixture (30% minimum) makes it unusable for treating solid surfaces consisting entirely or partially of fragile plastics, because its use causes crazing or cracks on these materials and/or makes them tacky.

It has now been found that this drawback can be overcome, and essentially all the advantages of the azeotropic mixture mentioned above can be retained by using a mixture containing, by weight, no more than 15% of methylene chloride, the remainder consisting of from

75 to 95% purely of F365 mfc and from 1 to 10% of methanol, the minimum methylene chloride content being 1%.

This mixture allows unproblematic cleaning of sensitive materials such as acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS), polycarbonates (PC) and polymethyl methacrylates (PMMA). Furthermore, this mixture does not exhibit a flashpoint under standard determination conditions (ASTM Standard D 3828) and therefore makes it possible to work in full safety.

A more particularly preferred mixture according to the invention contains, by weight, from 85 to 90% of F365 mfc, from 5 to 10% of methylene chloride and from 2 to 5% of methanol.

As in the known compositions based on F113 or F141b, the mixtures according to the invention may, if so desired, be stabilized against the hydrolysis and/or the radical attacks which may take place during cleaning processes. To this end, they are supplemented by a customary stabilizer such as, for example, a nitroalkane, an acetal or an epoxide, it being possible for the proportion of stabilizer to range from 0.01 to 5% relative to the total weight of the mixture.

The mixtures according to the invention can be used under the same conditions and according to the same techniques as the prior compositions based on F113 or F141b.

The mixtures according to the invention dissolve silicone products, in particular silicone

greases. They can therefore be used to clean parts which have silicone derivatives on the surface or to deposit derivatives of this type on these parts, for example by soaking these parts in a solution of silicone in a mixture according to the invention.

The mixtures according to the invention are non-flammable and evaporate quickly. They can therefore be used, in full safety, in high-speed laser printers.

The following examples illustrate the invention without limiting it.

EXAMPLE 1

150 g of a mixture containing, by weight, 89% of F365 mfc, 3.5% of methanol, 7% of methylene chloride and 0.5% of nitromethane (stabilizer) were introduced into an ultrasonic cleaning vessel.

After the system had been refluxed for one hour, an aliquot of the vapour phase was sampled. Analysis of this, by gas chromatography (see table below), showed that the composition of the mixture is virtually unchanged and that it is stabilized in the vapour phase.

	Composition (% by weight)			
	F365 mfc	CH_2Cl_2	Methanol	CH_3NO_2
Initial mixture	89	7	3.5	0.5
Sampled fraction	88.8	6.9	4	0.3

EXAMPLE 2

Five test circuits (IPC-B-25 standardized model) were coated with colophane-based flux (flux R8F from the company ALPHAMETAL) and stoved at 220°C for 30 seconds.

These circuits were cleaned using the quasi-azeotropic mixture in Example 1, in a small ultrasound machine for 3 minutes by immersion and 3 minutes in vapour phase.

The cleaning was evaluated according to the IPC 2.3.26 standardized procedure with the aid of a precision conductimeter. The value obtained, 2.2 $\mu g/cm^2$ eq. NaCl, is less than the professionally tolerated ion impurity threshold (2.5 $\mu g/cm^2$ eq. NaCl).

1. Abstract

In order to replace 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane and 1,1-dichloro-1-fluoroethane in compositions for treating solid surfaces (in particular defluxing), the invention proposes the use of a quasi-azeotropic mixture containing, by weight, from 75 to 95% of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, from 1 to 15% of methylene chloride and from 1 to 10% of methanol.